

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-060232

(43)Date of publication of application : 02.03.1999

(51)Int.Cl.

C01B 33/14  
B24B 37/00  
C09K 3/14  
H01L 21/304

(21)Application number : 09-227066

(71)Applicant : ISO MAMORU

(22)Date of filing : 11.08.1997

(72)Inventor : ISO MAMORU

## (54) PRODUCTION OF COCOON-SHAPED COLLOIDAL SILICA

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a colloidal silica capable of providing not only rapid grinding speed but also little grinding damage and hardly causing contamination on a grinding surface when used as a grinding abrasive grain for a silicon wafer or the like.

SOLUTION: Methyl silicate or a mixture of methyl silicate and methanol is dripped in a mixed solvent comprising water, methanol, ammonia or the like under stirring within 10 to 40 min, reacting the methyl silicate with water for 10-40 min to provide the objective cocoon shaped colloidal silica having 10-200 nm minor axis and 1.4-2.2 ratio of major axis/minor axis in the method for producing the colloidal silica. The ammonium ion content in the solvent based on the whole weight of the solvent is 0.5-3 wt.%, and the reaction is carried out at 10-30° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3195569

[Date of registration]

01.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-60232

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 1 B 33/14

C 0 1 B 33/14

B 2 4 B 37/00

B 2 4 B 37/00

H

C 0 9 K 3/14

5 5 0

C 0 9 K 3/14

5 5 0 D

H 0 1 L 21/304

3 2 1

H 0 1 L 21/304

3 2 1 P

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-227066

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月11日

(71) 出願人 597120721

磯 守

東京都小平市学園西町 3丁目23番33号 学  
苑コーポ203号

(72) 発明者 磯 守

東京都小平市学園西町 3丁目23番33号学苑  
コーポ203号

(74) 代理人 弁理士 飯田 房雄

(54) 【発明の名称】 繭型コロイダルシリカの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 シリコンウエハなどの研磨砥粒として、研磨速度が速いだけでなく、研磨ダメージが少なく、研磨表面を汚染するおそれもないコロイダルシリカの製造方法を得ること。

【解決手段】 ケイ酸メチル又はケイ酸メチルとメタノールの混合物を、水、メタノール及びアンモニア等からなる混合溶媒中に攪拌下に10～40分間で滴下し、ケイ酸メチルと水とを10～40分間反応させて、短径が10～200nmで長径/短径比が1.4～2.2の繭型コロイダルシリカを製造する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 ケイ酸メチル又はケイ酸メチルとメタノールとの混合物を水、メタノール及びアンモニア又はアンモニアとアンモニウム塩からなる混合溶媒中に攪拌下に10～40分間で滴下し、ケイ酸メチルと水とを反応させて10～200nmの短径と1.4～2.2の長径／短径比を有するコロイダルシリカを生成することを特徴とする菌型コロイダルシリカの製造方法。

【請求項2】 溶媒中のアンモニウイオンの含量が、溶媒の全重量に基づいて0.5～3重量%であり、反応が10～30℃の温度で行なわれることを特徴とする請求項1に記載の菌型コロイダルシリカの製造方法。

【請求項3】 溶媒中の水の量が、ケイ酸メチルの加水分解に必要な理論値の2～5倍であることを特徴とする請求項1又は2に記載の菌型コロイダルシリカの製造方法。

【請求項4】 溶媒の量が、ケイ酸メチルに混合したメタノールと合わせてケイ酸メチルの重量の5倍以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の菌型コロイダルシリカの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、菌型コロイダルシリカの製造方法に関し、特に、半導体の製造工程で使用されるシリコンウエハの最終研磨工程、及び半導体集積回路の製造工程における金属膜の平坦化などの鏡面状に磨き上げるのに好適である研磨剤として有用な菌型コロイダルシリカの製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 半導体素子の製造には、鏡面状に研磨されたウエハが用いられているが、このウエハ製造の仕上げ工程である最終研磨に使用される研磨材料としては、コロイダルシリカにアンモニア、アルカリ金属等の研磨促進剤と界面活性効果のある湿潤剤を含有する水系組成物が使用されている。コロイダルシリカも主として2種類あり、その一つは水ガラスなどのアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液を脱陽イオン処理することにより得られる球形のコロイダルシリカ（またはその会合体）であり、もう一つは、触媒としてアンモニアまたはアンモニアとアンモニウム塩の存在下でアルコキシシランと水をアルコール溶液中で反応させて得る球状または10～200nmの短径と1.4以上の長径／短径比を有する粒子である。

【0003】 一般に、研磨面のダメージの少ない研磨には粒子分布が狭い研磨砥粒で、かつ表面が丸い粒子が最も好ましいとされている。しかし、単一球状のコロイダルシリカは研磨効率が十分でなく実用には向かない。単一球状粒子で研磨効果を上げるには粒径サイズを大きくすることで目的を達成できるが、大粒径による研磨は、研磨面のダメージが多くなるという問題点があった。こ

の改善策として、球形粒子を会合させて長径／短径比が大きい粒子を形成させることにより、表面が丸く研磨効率の高い砥粒を得ることができる。

【0004】 このような研磨速度を著しく向上せしめる研磨剤及び研磨方法として、特開平7-221059号公報には、7～1000nmの長径と0.3～0.8の短径／長径比を有するコロイダルシリカでシリコンウエハ等を研磨することの優位性と、実施例としてケイ酸ナトリウム水溶液を原料とした製造方法が開示されている。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、この方法で得られたシリカゾルには、ケイ素以外にCa、Mg、Baなどのアルカリ土類金属、更に原料ケイ酸ナトリウムに由来するNaが介在し、これらのアルカリ金属やアルカリ土類金属がウエハ研磨時にウエハ表面に不純物として付着し、その結果ウエハ表面が汚染されて半導体特性に悪影響を及ぼしたり、ウエハ表面に酸化膜を形成させたときに酸化膜の電気特性を低下させるという問題点があった。

【0006】 本発明は、このような従来の課題に鑑みてなされたものであり、ケイ素以外の金属を含まないコロイダルシリカを研磨剤として使用して、シリコンウエハの表面に何等ダメージを与えることなく研磨速度を著しく向上せしめるだけでなく、ウエハ表面の電気特性を全く低下させることもないウエハの研磨剤として極めて好適なコロイダルシリカの製造方法を提供することを目的とする。

**【0007】**

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討の結果、アルコキシシランと水の反応による長径／短径比の大きいコロイダルシリカにより上記の目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 請求項1に記載の発明にあつては、ケイ酸メチル又はケイ酸メチルとメタノールとの混合物を水、メタノール及びアンモニア又はアンモニアとアンモニウム塩からなる混合溶媒中に攪拌下に10～40分間で滴下し、ケイ酸メチルと水とを反応させて10～200nmの短径と1.4～2.2の長径／短径比を有するコロイダルシリカを生成することを特徴とする菌型コロイダルシリカの製造方法である。請求項2に記載の発明にあつては、溶媒中のアンモニウイオンの含量が、溶媒の全重量に基づいて0.5～3重量%であり、反応が10～30℃の温度で行なわれることを特徴とする請求項1に記載の菌型コロイダルシリカの製造方法とすることができる。請求項3に記載の発明にあつては、溶媒中の水の量が、ケイ酸メチルの加水分解に必要な理論値の2～5倍であることを特徴とする請求項1又は2に記載の菌型コロイダルシリカの製造方法とすることができる。請

求項4に記載の発明にあっては、溶媒の量が、ケイ酸メチルに混合したメタノールと合わせてケイ酸メチルの重量の5倍以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の蘭型コロイダルシリカの製造方法とすることができる。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】アルコキシシランと水の反応によるコロイダルシリカの製造工程に関しては、C. J. Brinker & G. W. Scherer, Sol-Gel Science (Academic press Inc., 1990)のCHAPTER 3などには、アルコキシシランが加水分解してケイ酸が生成し、それが縮合してシリカが生成することが記載されている。これに拠れば、アルコール溶媒、アンモニアの存在下でアルコキシシランと水を反応させるとゲル化する前に球状の粒子をコロイドとして得ることが出来る。

【0010】本発明者は、上記文献に記載の技術に基づいて、アルコキシシランと水の反応による長径／短径比が大きいコロイダルシリカを製造する方法について種々実験を行ない、下記の事実を実験結果として知見、確認した。

【0011】アルコキシシランと水の反応で、ケイ酸に加水分解する反応工程を経て、粒径が10～200nm近辺の球状コロイダルシリカを製造する工程で、球状の一次粒子2～4個を局部的に結合させ、二次粒子を形成させることにより、長径／短径比を大きくすることができる。5個以上の結合では本発明の目標である長径／短径比が1.4を超えるような粒子は得られ難い。また、2～4個の限られた数の一次粒子を選択的に結合させるには多量の溶媒中で低温反応させることが、有効である

【0012】ケイ酸には、正ケイ酸( $\text{SiO}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$ )とメタケイ酸( $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ )があるが、メタケイ酸メチルはあまり実存しない。そこで、本発明は、実施例で示す通り原料アルコキシシランのうち、通常シリカを工業的に製造するに最も対コスト効果の高い正ケイ酸メチルを用い、溶媒として多量のメタノールを使用し、比較的低温でケイ酸への加水分解を経て、その縮合によりコロイダルシリカが生成される工程において、水と正ケイ酸メチルの反応操作を最適化した。その結果、

【0013】粒子サイズが均一で長径／短径比が1.4より大きい粒子を生成させることは、換言すると粒子分布の狭い一次粒子を如何に選択的に2ないし3個を粒子結合させることに他ならない。できれば大部分の粒子結合が2個に限定したものが望ましい。実験の結果、原料のケイ酸メチルの滴下時間の最適化が最も重要であることを確認した。

【0014】例えば後述する実施例1、実施例2と実施

例3では、目的とする長径／短径比が1.4より大きい粒子を生成させることができるが、比較例1に示すように、実施例1と同じ条件ながら滴下時間を6分まで短くすると一次粒子径はさほど変化ないが、相互の粒子の結合が促進され、長径／短径比は小さくなり、ほとんど長径／短径比が1に近い、いわゆる球状会合体が生成する。これを透過型電子顕微鏡で観察すると少なくとも10個以上のかかなり多数の一次粒子が結合して二次粒子を形成していることが判った。

【0015】また、比較例2に示すように、実施例1と同じ条件ながら滴下時間を48分まで長くすると、一次粒子はそのまま安定で粒子相互間の結合は稀であることを粒子径分析と透過型電子顕微鏡の観察で確かめた。

【0016】シリコンウェハーまたは半導体素子の金属膜などの研磨では、研磨速度、研磨面の傷の有無とヘイズの善悪などの研磨特性があり、一般に粒子が大きいものは研磨速度が上がる反面傷とヘイズ特性が悪化し、粒子の小さいものはその逆の特性を示す。コロイダルシリカの場合では、シリコンウェハーの最終研磨では10～60nmの短径の粒子が、また半導体素子の平坦化目的の研磨では20～200nmの短径粒子が使用されている。

【0017】上記 C. J. Brinker等の著書が示す如く、正ケイ酸メチルの加水分解後のアンモニアを使用した粒子成長段階では、pHとアンモニウム塩の有無が単独粒子成長と粒子の結合を支配する。これらの濃度は目的とする粒子径により選定される。実施例2はより大きい一次粒子を持つ、砥粒を製造する際の製造法であり、ここでも原料の滴下時間が粒子の会合度を制御する重要な因子となることを実験により確かめた。

【0018】粒径測定には、透過型電子顕微鏡にて観察する方法が一般的である。また、長径だけの測定ならば、光子相関法の原理を応用した微粒子測定器の測定値を代用することもある。また、凝集粒子の一次粒子を測定するには、反応生成物を水系コロイダルシリカ溶液にして乾燥し、BET比表面積を測定し、粒子を球状と仮定して求めた粒径を近似値とすることも可能であるが、両者とも透過型電子顕微鏡で求めた値とはかなりの誤差があるので、単なる目安としかならない。

#### 【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこの実施例により何等限定されるものではない。

【実施例1】3容量の正ケイ酸メチルと1容量のメタノールを混合し、原料溶液を調製した。反応槽に予めメタノール、水、アンモニアを混合した反応溶媒を仕込んだ。反応溶媒中の水の濃度は15重量%、アンモニアは約1重量%であった。反応溶媒の温度が20℃に保持できるように冷却しながら、反応溶媒9容量当たり、1容量の原料溶液を25分間、均等速度で反応槽に滴下し

た。この反応生成液中には、短径が約 45 nm、長径が約 70 nm のコロイダルシリカが生成された。

【0020】〔実施例 2〕3 容量の正ケイ酸メチルと 1 容量のメタノールを混合し、原料溶液を調製した。反応槽に予めメタノール、水、アンモニア、炭酸アンモニウムを混合した反応溶媒を仕込んだ。反応溶媒中の水の濃度は 10 重量%、アンモニアは 1.6 重量%、炭酸アンモニウムは 0.04 重量%であった。反応溶媒を攪拌し、反応溶媒の温度が 20℃に保持できるように冷却しながら、反応溶媒 9 容量当り、1 容量の原料溶液を 18 分間、均等速度で反応槽に滴下した。この反応生成液中には、短径が 120 nm、長径が 200~250 nm のコロイダルシリカが生成された。

【0021】〔比較例 1〕3 容量の正ケイ酸メチルと 1 容量のメタノールを混合し、原料溶液を調製した。反応槽に予めメタノール、水、アンモニアを混合した反応溶媒を仕込んだ。反応溶媒中の水の濃度は 15 重量%、アンモニアは約 1 重量%であった。反応溶媒を攪拌し、反応溶媒の温度が 20℃に保持できるように冷却しながら、反応溶媒 9 容量当り、1 容量の原料溶液を 6 分間、均等速度で反応槽に滴下した。この反応生成液中には、一次粒子は約 45 nm であったが、粒子相互の結合が促進され短径も長径も約 170 nm のいわゆる球状会合体のコロイダルシリカが生成された。

【0022】〔実施例 3〕3 容量の正ケイ酸メチルと 1 容量のメタノールを混合し、原料溶液を調製した。反応槽に予めメタノール、水、アンモニアを混合した反応溶媒を仕込んだ反応溶媒中の水の濃度は 15 重量%、アンモニアは約 1 重量%であった。反応溶媒の温度が 20℃に保持できるように冷却しながら、反応溶媒 9 容量当り、1 容量の原料溶液を 15 分間、均等速度で反応槽に滴下した。この反応生成液中には、一次粒子が約 45 nm で二次粒子が約 90 nm のコロイダルシリカが生成された。透過型電子顕微鏡では、二次粒子は主として 5 か

ら 7 個の一次粒子の凝集体として観察できた。このような 2 個以上の一次粒子の多数の凝集体の長径/短径比の正確な測定は光子相関法に基づく微粒子測定器によらないと困難であるが、透過型電子顕微鏡で求めた値とはかなりの誤差が生じることは前述した通りである。止むを得ず透過型電子顕微鏡で目測した限りは、一次粒子が 2 個結合した菌型粒子が更に凝集した凝集体らしき様相を呈し、長径/短径比も辛うじて 1.4 程度あることが観測された。このように、原料と溶媒の混合時間が 10~40 分間内であっても、比較的短かい下限に近いような場合には、アンモニウムイオンの含量を高めるとか、一次粒子相互の結合を遅くするように反応温度を低めに設定するなど、それなりの工夫を要することが推測される。

【0023】〔比較例 2〕3 容量の正ケイ酸メチルと 1 容量のメタノールを混合し、原料溶液を調製した。反応槽に予めメタノール、水、アンモニアを混合した反応溶媒を仕込んだ。反応溶媒中の水の濃度は 15 重量%、アンモニアは約 1 重量%であった。反応溶媒を攪拌し、反応溶媒の温度が 20℃に保持できるように冷却しながら、反応溶媒 9 容量当り、1 容量の原料溶液を 48 分間、均等速度で反応槽に滴下した。この反応生成液中には、粒径が約 65 nm の主として単独球コロイダルシリカが生成された。

#### 【0024】

【発明の効果】以上詳細に説明した通り、本発明の菌型コロイダルシリカの製造方法によれば、ケイ酸メチルと水との反応時間を規制することにより、短径が 10~200 nm で長径/短径比が 1.4~2.2 の菌型コロイダルシリカを得ることができる。このようなコロイダルシリカは、研磨速度が著しく向上し、かつウエハ表面を汚染する心配がなく、研磨ダメージの少ない、シリコンウエハなどの研磨砥粒として他に類を見ない高性能を発揮することができる。